

文章编号: 1674 - 6139 (2009) 11 - 0010 - 05

厦门湾环境容量研究中污染物 迁移转化模式的确定及其应用

崔江瑞, 张珞平

(厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 海洋污染日趋严重, 研究污染物在海洋中的迁移转化机理, 治理污染保护海洋环境已经迫在眉睫。目前国内外对污染物在海洋中迁移转化的研究, 没有系统的总结, 大部分都是定性的描述, 缺乏定量计算; 相关模型大多比较复杂, 计算量较大, 无法将其应用于海湾环境容量研究的数值模型计算中。本文针对这一问题, 提供了一套能满足海湾环境容量数值模型计算的切实可行的污染物降解模式, 并且提出要控制总氮、总磷的理论, 应用于厦门湾海洋环境容量研究中。

关键词: 污染物; 迁移转化; 近岸海域; 环境容量

中图分类号: X32

文献标识码: A

Determination and Application of Pollutant Transfer and Transformation Model in the Study of Xiamen Bay Environmental Capacity

Cui Jingrui, Zhang Luoping

(College of Oceanography and Environmental Science of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Marine pollution problem become more and more serious, so the study of pollutant transfer and transformation mechanism in the ocean as well as pollution control and protection of marine environment becomes a critical issue. Currently, researches at home and abroad mainly focused on separate studies of the transfer and transformation process of certain pollutant in the ocean, whereas there is no systematic summary and most of them are qualitative description without quantitative calculation. Besides, models used by existing researches on pollutant transfer and transformation are mainly complicated, hard to calculate and involves a larger number of environmental factors, and thus not applicable to the numerical model calculation of the environmental capacity of bay areas. This thesis aims to solve this problem by providing a set of pollutant degradation model which meets the numerical model calculation of environmental capacity of bay areas, and applied the model to actual cases.

Key words: pollutants; transfer and transformation; offshore area; environmental capacity

前言

海洋是地球表面最大的水体, 通过水的自然循环, 其他各类水体中含有的污染物都可能汇集到海洋中去, 致使海洋污染日趋严重。因此研究污染物在海洋中的迁移转化机理, 治理污染保护海洋环境

已经迫在眉睫。研究海水中污染物的迁移转化为制订海洋环境影响评价, 治理海洋污染, 保护海洋提供可靠的依据^[1]。

海水中污染物的迁移转化极为复杂。研究^[2-4]指出海洋中有机氮和有机磷占总氮和磷的 50% ~ 90%; 海湾中 TDN: TDP 为 16.6 ~ 26.4, DON: DOP 为 20.3 ~ 37.3, NO_3^- : HPO_4^{2-} 为 1.1 ~ 7.9, NH_4^+ : HPO_4^{2-} 为 2.6 ~ 7.9。

COD 在海水中的降解主要考虑海水温度、盐度以及 COD 的初始浓度等, Wang 等^[5]和 Emanama 等^[6]都指出有机物通常在夏季迁移转化能力增强, 在垂直行为中有机物的迁移转化随着海水深度的变

收稿日期: 2009 - 06 - 15

基金项目: 我国近岸典型海域环境质量评价和环境容量研究 (908 - 02 - 02 - 03) 中的子项目——厦门湾海域环境质量评价和环境容量研究, 项目代码: 908 - 02 - 02 - 03

作者简介: 崔江瑞 (1983 -), 女, 河南洛阳人, 厦门大学环境管理专业在读硕士研究生, 研究方向: 环境规划与管理。

化也很大,随着海水深度的增加其浓度逐渐减小。很多研究^[7-11]都表明海水中 COD 生化降解符合一级动力学反应模式, k 值在 $0.023 \sim 0.076 \text{ d}^{-1}$ 之间。

陈国华等^[12]指出细菌氧化海水中石油的速率可达 $100 \sim 960 \text{ mg/m}^3 \text{ d}$, 入海的石油 30% 可被微生物降解。Palmqvist 等^[13]研究表明海洋微生物对石油烃的降解速率为 $21.4\% \sim 39.1\%$ 。而王修林等^[14-15]指出石油烃的迁移转化过程中, 大气物理迁移自净容量、微生物转化自净容量、水物理迁移自净容量分别占 50%、30%、19%, 合计达 99%。生物自净容量和沉降化学迁移自净容量二者之和小于 1%。

目前国内外对污染物在海洋中迁移转化研究存在的问题主要有两个方面: (1) 基础研究居多, 而对污染物迁移转化整体综合研究较少, 缺乏系统性, 在实际案例中较难应用; (2) 目前研究大部分都是定性的描述, 缺乏定量计算, 不利于应用到实际海洋污染治理中。本文针对这一问题, 对污染物在海洋中的迁移转化进行系统的总结和阐述, 并应用于厦门湾海洋容量研究中。

1 方法研究

1.1 区域概况

本文以厦门西海域、同安湾为研究区域。西海域位于厦门岛西部, 包括嵩屿港区 - 鼓浪别墅码头和大德记 - 厦港避风坞连线以北海域; 同安湾位于厦门岛北部, 包括五通 - 澳头连线以西海域。这两个海域均属半封闭型海湾 (如图 1 所示)。

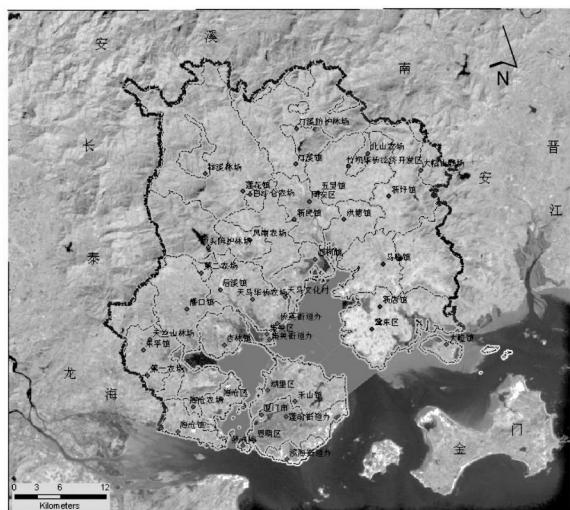


图 1 厦门西海域、同安湾地理位置图

根据中华人民共和国国家海水水质标准, 2004 年度常规调查结果表明, 影响厦门海域海洋水质环境质量的主要环境要素仍然是总无机氮和磷酸盐,

溶解氧和化学耗氧量含量局部分别为二类 and 三类海水, 油类及重金属含量均为一类海水。近岸海域海水水质呈下降趋势, 陆源污染物排入海仍较严重, 无机氮、无机磷是影响厦门海水水质的主要污染物。

1.2 研究方法

1.2.1 N、P 的迁移转化估算方法

(1) 基于营养盐在多介质海洋环境中迁移 - 转化多箱模型^[14-15]

多箱模型的条件是, 假设: (1) 浮游植物作为一个功能群, 不考虑种类、粒径、不同生长期等之间的区别; (2) 浮游植物对溶解无机氮 (DN)、磷酸盐 ($\text{PO}_4 - \text{P}$) 等营养盐吸收/释放过程遵循 Redfield 比值, 并且对 DN 的吸收不区分 $\text{NH}_4 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 。该模型的主要内容包括: 氮、磷营养盐输入, 营养盐生物、化学迁移 - 转化内循环, 以及溶解态和颗粒态物质水物理迁移 3 个逻辑模块, 共涉及近 20 个动力学方程。

(2) 近岸海域污染物迁移转化的三维水质动力学模型^[16]

本模型在分析近海环境中各种物理、化学和生物过程的基础上, 针对这种多因素作用下的复杂过程, 将污染物扩散输移的湍流模型与多组分污染物的生物、化学转化模型相结合, 建立了统一考虑物理、化学和生物过程综合作用的近岸海域多组分三维水质动力学模型。模型可同时模拟水温、盐度、悬浮固体、大肠杆菌、生化需氧量、溶解氧、有机氮、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、藻类、腐植质以及营养物质氮、磷、硅等多个水质状态变量及其相互作用。

(3) 实验室测定的方法

根据目前无法得出切实可行的营养盐 (氮和磷) 的生化迁移转化的模型或计算方法的情况, 本文提出采取现场测定海水和污水的总氮、总磷、无机氮和无机磷含量的方法, 由此确定海水和污水中总氮与无机氮、总磷与无机磷的比值, 以解决数值模型计算中营养盐生化迁移转化模型缺失的问题。该方法能够较准确地定量估测和预报现场溶解氮、磷的迁移转化及其变化规律, 为环境容量的研究和污染源的控制管理提供基础数据支持。

1.2.2 COD 的迁移转化估算方法

COD 降解动力学方程^[17]。根据文献总结, 目前对 COD 在海水中的生化降解大多都采用一级降解动力学模型, 这是现在应用最广泛的方法。

按照 COD 一级降解动力学关系

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

进行处理,其中 pH 值在有机物降解过程中变化不大,因此在这个过程中只考虑 K 与温度及初始浓度 (C_0) 的关系,为了使建立的降解关系式具有普遍性,建立 $\ln \frac{C}{C_0} = -Kt$ 形式的降解动力学方程。可以建立 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系式 (T 以绝对温度表示):

$$\ln K = -\frac{5\,374}{T} + 15.35$$

(2)

式中 K 为降解速率常数,文献值在 $0.023 \sim 0.076\text{ d}^{-1}$ 。

1.2.3 石油烃类的迁移转化估算方法

(1)石油烃在多介质海洋环境中迁移转化箱式模型^[14-15]

该模型条件主要包括海水温度和风速两个环境因子,以及海湾相邻外海海水中石油烃参照浓度。主要内容包括石油烃输入、大气物理迁移、水物理迁移、浮游植物、微生物和悬浮颗粒 6 个逻辑模块,共涉及近 20 个动力学过程。

(2)河口港湾中石油烃的自然风化模式^[18]

河口港湾中石油烃的自然风化模式主要考虑海水含油量、温度、盐度对石油烃风化速率的影响。其中降解速率常数随含油量增加而增大、随温度提高而增大、随盐度增加而下降。降解速率常数与温度和盐度的关系式可表示为:

$$\ln K = 0.053\,5\,(27.8 - S) + 5.78 \times 10^3\,(T - 298) / 298T + \ln 0.015$$

(3)

计算出 K ,然后代入自然风化表达式

$$c = c_0 / (Kt c_0^{0.1} + 1)^{10}$$

(4)

2 结果与讨论

2.1 各海区污染负荷

厦门西海域和同安湾的海水环境质量各评价因子中,主要超标因子为无机氮、活性磷酸盐和大肠菌群^[19-20]。由于大肠菌群无法进行容量计算,因此本文的污染因子确定为 COD、总氮和总磷,对石油烃类也做出估算。同安湾、西海域各海区的 COD、TN、TP 和石油烃的污染负荷如表 1 所示。

表 1 同安湾、西安湾各分海区污染源强统计 t/a

海区	COD _{Mn} 输入量	TN 输入量	TP 输入量	石油烃
TD	8 285.0	5 412.3	648.5	0.8
TX	1 251.2	469.4	28.7	2.01
TI	3 071.8	1 005.1	66.6	1.21
WN	4 844.0	1 575.5	99.5	4.02
WS	9 476.4	1 670.9	82.8	32.18
总计	26 928.4	10 133.2	926.1	40.22

(注:总污染源强包括陆域污染源、海域污染源和大气沉降输入;此统计数据来自厦门湾海域环境质量评价和环境容量研究(未出版)。)

2.2 污染物迁移转化模式的确定

由于污染物在海湾中的迁移转化较为复杂,受影响的因素很多,这样就导致实际估算困难;而有些模型也过于繁琐,在实际的海湾环境容量研究计算中不具有实际可操作性。因此本文主要是在考虑各种方法的实用性和可操作性的基础上,对迁移转化估算的方法进行选择,再结合海湾的实际情况,在厦门湾海洋环境容量案例中对每种污染物的迁移转化选取一种方法进行计算分析。污染物的迁移转化主要是生化降解,不考虑水动力等的物理迁移。

(1)N、P 迁移转化的估算

采取现场测定海水和污水的总氮、总磷、无机氮和无机磷含量,由此确定海水和污水中总氮与无机氮、总磷与无机磷的比值的方法。

采样时间:海域:2009 年 3 月 30 日;污水处理厂:2009 年 5 月 13 日(委托厦门市环境监测中心站执行)。

采样站位:海水站位共五个(WS, WN, TX, TD, TI);污水处理厂:厦门市污水处理厂(XM)、杏林污水处理厂(XL)、集美污水处理厂(JM)和同安污水处理厂(TA)共四个污水处理厂。污水厂采进水和出水水样。

样品送厦门市环境监测中心站,实验结果见表 2 所示。

表 2 营养盐测定结果

项目 (浓度, mg/L)	亚硝氮 NO ₂ - N	硝氮 NO ₃ - N	氨氮 NH ₄ - N	DN 3N	总氮 TN	活性磷 PO ₄ - P	总磷 TP	DN/TN	PO ₄ - P/TP
水样 编号	浓 度				比 值				
WS 1	0.044	0.862	0.122	1.028	2.58	0.040	0.078	0.398	0.513
WN 2	0.057	1.080	0.122	1.259	3.10	0.062	0.073	0.406	0.850
TX 3	0.059	1.040	0.13	1.229	3.10	0.038	0.097	0.396	0.392
TI 4	0.047	0.714	0.156	0.917	2.46	0.038	0.067	0.373	0.567
TD1 5	0.050	0.847	0.104	1.001	2.33	0.039	0.069	0.430	0.565
TD2 6	0.053	0.726	0.128	0.907	2.32	0.039	0.069	0.391	0.565

(续)表 2 营养盐测定结果

项目 (浓度,mg/L)		亚硝氮 NO ₂ - N	硝氮 NO ₃ - N	氨氮 NH ₄ - N	DN 3N	总氮 TN	活性磷 PO ₄ - P	总磷 TP	DN/TN	PO ₄ - P/TP
水样	编号	浓 度				比 值				
XM	进水	—	0.756	29.7	30.5	32.0	1.99	3.54	0.953	0.562
	出水	0.046	1.15	0.528	1.72	10.6	0.787	0.924	0.162	0.852
XL	进水	0.015	0.183	24.1	24.3	34.5	1.22	6.42	0.704	0.190
	出水	0.044	1.04	0.409	1.49	7.52	0.872	1.16	0.198	0.752
JM	进水	0.073	0.252	28.2	28.5	32.6	1.64	4.08	0.874	0.402
	出水	—	1.20	4.07	5.27	8.65	0.059	0.078	0.609	0.756
TA	进水	0.003	0.315	19.9	20.2	21.3	2.46	5.27	0.948	0.467
	出水	0.184	1.07	2.37	3.62	8.29	0.109	0.169	0.393	0.645

(注:来源于厦门市环境检测中心,2009(内部资料)。)

由表 2 可以看出厦门湾海水水样无机氮与总氮的比值比较稳定,无机氮占总氮的比例在 37.3%至 45%之间,平均值为 41.2%。无机磷的含量除海区 WN 外都很稳定,均在 0.038 mg/L ~ 0.040 mg/L 之间。无机磷与总磷比例波动较大,活性磷酸盐占总磷比例在 39.2%至 85%之间,平均值为 62.1%。

根据厦门海域海湾水质规划要求,西海域和同

安湾中氮磷含量均应符合三类水质标准,即无机氮 0.4 mg/L,无机磷 0.03 mg/L,可以看出各个海区无机氮和无机磷均严重超标。根据无机氮与总氮的比例 62.1%和无机磷与总磷的比例 41.2%,估算出厦门湾平均总氮、总磷的控制浓度应分别为 0.999 mg/L 和 0.055 mg/L。三类海水水质标准下各个海区中总氮、磷的控制浓度如表 3 所示。

表 3 三类海水标准下各海区总氮、磷的控制浓度

海区	DN/TN	DN 海水标准	TN 控制浓度	PO ₄ - P/TP	PO ₄ - P 海水标准	TP 控制浓度
WS	0.398		1	0.513		0.058
WN	0.406		0.985	0.850		0.035
TX	0.396	0.4	1.01	0.392	0.03	0.077
TI	0.373		1.072	0.567		0.053
TD	0.431		0.928	0.565		0.053

四个污水处理厂进水口无机氮占总氮的比例起伏较大,在 70.4%到 95.3%之间,平均值为 83%,其中最大的是厦门污水处理厂达 95.3%,比值最小的是杏林污水处理厂为 70.4%。出水口无机氮占总氮的比例明显减小,比值起伏比较大,以集美污水处理厂最为明显为 60.9%。其他三个处理后的污水中无机氮占总氮的比例在 16.2%至 39.3%之间,其中厦门污水处理厂处理后的无机氮比例最小为 16.2%。

无机磷与总磷的比值,出水口远远大于进水口。进水口活性磷酸盐占总磷比例在 19%至 56.2%之间,其中厦门污水处理厂进水口活性磷酸盐占的比例最大,为 56.2%。出水口活性磷酸盐占总磷的比例在 64.5%至 85.2%之间,其中厦门污水处理厂的最大,为 85.2%。

在实际海洋环境容量控制中,总氮、总磷的控制更为有效可用,本文所提供的方法可替代营养盐的生化迁移转化的模型,解决数值模型计算中营养盐

生化迁移转化模型缺失的问题,为海湾的环境容量分配、污染总量控制和分区控制规划提供可操作性的数据和参数。

(2) COD 迁移转化的估算

采用一级降解动力学模型。厦门海湾的海水平均温度为 21.3 ,代入公式 (2)估算出厦门湾 COD 降解速率常数 K 是 0.05 d⁻¹。然后代入公式 (1)可以得出厦门湾 COD 的迁移转化表达式为

$$C = C_0 e^{-0.05 t}$$
 (5)

(3) 石油烃迁移转化的估算

采取河口港湾中石油烃的自然风化模式。根据资料,厦门海区年平均水温 21.3 ; 全年海水盐度的变化范围在 25.02‰ ~ 32.50‰ 之间 (本文取平均值 28.76‰)。代入公式 (3)计算出厦门湾石油烃的降解速率常数 k 的值为 0.009 1/L/d⁻¹,将 k 的值代入公式 (4)可以得出厦门湾石油烃的迁移转化表达式为

$$C = C_0 / (0.0091 C_0^{0.1} + 1)^{10} \quad (6)$$

3 结论

(1)要控制海水中营养盐就应该限制总氮、总磷的输入量,而不是无机态氮磷。根据厦门海域海湾水质规划要求,西海域和同安湾中氮磷含量均应符合三类水质标准,即无机氮 0.4 mg/L,无机磷 0.03 mg/L。根据无机氮占总氮的比例为 62.1%和无机磷与总磷的比例为 41.2%,估算出厦门湾总氮、磷的平均控制浓度应分别为 0.999 mg/L 和 0.055 mg/L。厦门湾各海区总氮、磷的控制浓度如表 3 所示。把总氮、磷的浓度控制标准应用于厦门湾海洋环境容量的数值模拟计算中,解决数值模型计算中营养盐生化迁移转化模型缺失的问题。

(2)根据 COD 的迁移转化模式,厦门海湾中 COD 的降解动力学方程为 $C = C_0 e^{-0.05t}$, 应用于海洋容量数值模型中,计算厦门湾 COD 的环境容量,确定海域 COD 的排放总量以及海洋环境容量分配。

(3)根据石油烃的自然风化模式,厦门湾石油烃类的迁移转化可以表示为:

$C = C_0 / (0.0091 C_0^{0.1} + 1)^{10}$,应用于厦门湾海洋容量数值模型中,计算厦门湾石油烃的环境容量、分海区石油烃的容量模型以及石油烃海洋环境容量分配,确定海域石油烃类污染物的排放总量。

本文提供的内容为海湾环境容量的数值模型计算提供切实可行的污染物(COD、总氮、总磷和石油烃类)的降解模式,使得海湾环境容量的数值模型计算更加准确、可靠,并为以后海湾环境容量分配、污染总量控制和分区控制规划提供可操作性的基础数据和参数。

参考文献:

- [1] Windon, H. L., Duce, R. A.. Marine Pollutant Transfer[M]. Lexington Books, D. C. Heath & Co., Lexington, Mass, U. S. A., 1976
- [2] Lucea A., Duarte C. M., Agust S., Sndergaard M. Nutrient(N, P and Si) and carbon partitioning in the stratified NW Mediterranean[J]. Journal of Sea Research, 2003, 49: 157 - 170
- [3] Fang T. H. Phosphorus speciation and budget of the

East China Sea[J]. Continental Shelf Research, 2004, 24: 1285 - 1299.

[4] Dafner E. V., Mallin M. A., et al Nitrogen and phosphorus species in the coastal and shelf waters of Southeastern North Carolina, Mid - Atlantic U. S. coast[J]. Marine Chemistry, 2007, 103: 289 - 303.

[5] Wang X - l, LU Y - l, HE G - zh, HAN J, WANG T. Exploration of relationships between phytoplankton biomass and related environmental variables using multivariate statistic analysis in a eutrophic shallow lake: A 5 - year study. Journal of Environmental Sciences[J]. 2007, 19: 920 - 927.

[6] Emanama A. A., Afifi S., Bahr S. Seasonal and spatial variation in the monitoring parameters of Gaza Beach during 2002 - 2003[M]. Environmental Research, 2006

[7] 陈松,等.厦门市排海污水 COD 的降解动力学[J]. 海洋学报, 1991(3): 3 - 401.

[8] 季民,孙志伟,等.纳污水海中 COD 生化降解过程的模拟试验研究,海洋与湖沼[J]. 1999, 30(6): 731 - 736

[9] 汪泽民,等.渤海湾中化学需氧量(COD)扩散、降解过程研究[J]. 海洋通报, 2004, 28: 27 - 28

[10] 刘明.辽河口污染物扩散数值模拟及总量控制研究[M]. 大连:大连海事大学, 2006

[11] 郭栋鹏,等.黄海南部海水中 COD 降解规律的研究[J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(4): 358 - 361.

[12] 陈国华,等.水体油污染治理[M]. 北京:化学工业出版社, 2002

[13] Palmqvist A., Rasmussen L. J., Forbes V. E. Influence of biotransformation on trophic transfer of the PAH, fluoranthene[J]. Aquatic Toxicology, 2006, 80: 309 - 319.

[14] 王修林,等.胶州湾主要化学污染物海洋环境容量[M]. 中国近海海域污染物排海总量控制理论与应用, 2006.

[15] 关琰珠.厦门市近岸海域水环境污染现状及对策研究[J]. 海洋环保, 2006: 136 - 138

[16] 刘浩,尹宝树.辽东湾氮、磷和 COD 环境容量的数值计算[J]. 海洋通报, 2006, 25(2): 46 - 53.

[17] 邱巍.长江口竹园排污区 COD 降解系数的测试与分析[J]. 上海水利, 1996(4): 4 - 33

[18] 张路平,等.河口港湾海水中石油烃的自然风化模式[J]. 海洋学报, 1988(1): 1 - 117.

[19] 关琰珠.厦门市近岸海域水环境污染现状及对策研究[J]. 海洋环保, 2006: 136 - 138

[20] 赵卫红.福建近岸海域水质现状及污染防治对策[J]. 福建地理, 2006, 21(2): 107 - 115.